

JPO3/16568

PCT/JPO3/16568

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-381563  
[ST. 10/C]: [JP2002-381563]

出 願 人  
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

REC'D 19 FEB 2004

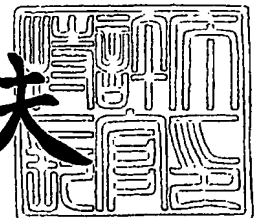
WIPO PC

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3006454

【書類名】 特許願

【整理番号】 024019

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/20  
C09D 4/00  
G11B 7/24

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1 - 4 0 9

    【氏名】 前嶋 尚

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090491

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026033

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

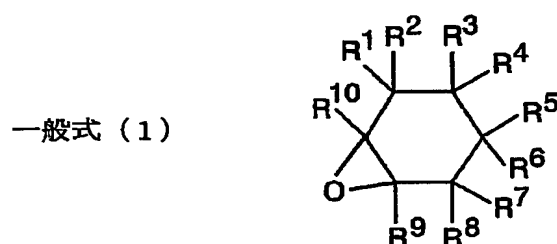
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物 (a)、カチオン重合開始剤 (i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤 (e) からなる熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



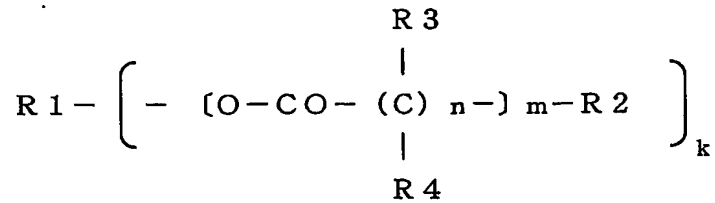
(R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでもよい。さらにR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、(1)式に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれかが除かれた残基又はR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

【請求項 2】 さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオール (b) を含んでなる請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

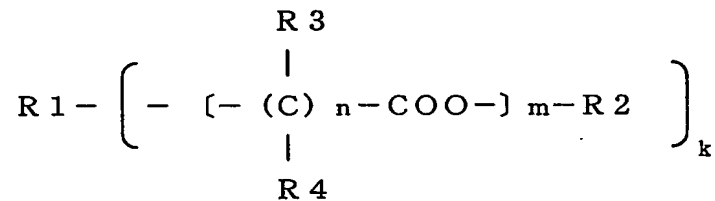
【請求項 3】 下記一般式 (2) に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物 (a')、カチオン重合開始剤 (i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤 (e) からなる熱硬化性樹脂組成物。

## 【化2】

一般式 (2)



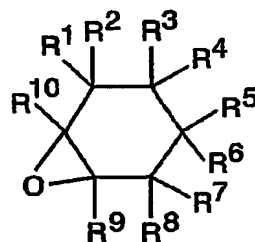
又は



(R1は水素又はk個のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R2は水素、ヒドロキシ基、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R3及びR4は水素、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、R1又はR2のいずれか少なくとも一つに下記式(1)に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つが除かれた残基を含む。nは3~10の整数であり、mは2~10の整数であり、kは1~10の整数であり、複数個のR3及びR4は互いに同一または異なってもよく、kが2以上のときはk個の基構造は互いに同一又は異なってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

## 【化3】

一般式 (1)



(R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでい

でもよい。さらに $R^1 \sim R^{10}$ は、(1)式に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つが除かれた残基又は $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

【請求項4】 界面活性剤(e)は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤(e1)、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤(e2)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。

【請求項6】 接着剤又は封止剤に使用される請求項5に記載の硬化物。

【請求項7】 硬化収縮による反りが、測定法Aで15mm以下、測定法Bで6mm以下である請求項5又は6に記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物及び該組成物の熱硬化物に関するものであり、該硬化物が低硬化収縮性であるために特に精密な位置精度を要求される光部品や電子部品の組み立てなどに使用される接着剤や絶縁封止剤として有用な素材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、接着剤、封止剤等として種々の硬化性樹脂組成物が使用されており、中でも無用剤型への切替が進んでいる。しかし、アクリル系化合物をラジカル重合させる系では、酸素による重合阻害により硬化性が不十分であったり、モノマー臭気が強いなどの問題がある。

【0003】

このため、特開平11-302358号公報には、光カチオン重合性化合物と光酸発生剤とを少なくとも含有する光硬化性組成物において、該光カチオン重合

性化合物が50～100重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂と0～50重量%の希釈剤とからなる光硬化性組成物は、硬化収縮率が10%未満であることが報告されている（特許文献1参照）。

また、特開平11-12495号公報には、光ディスク用紫外線硬化性組成物であって、ウレタン（メタ）アクリレートを5重量%以上含有し、硬化収縮率が8.5%以下であることを特徴とする光ディスク用紫外線硬化性組成物が報告されている（特許文献2参照）。

特開2002-256058号公報ではアクリル系UV硬化樹脂は10%以上の大きな硬化収縮を示すことについて言及している（特許文献3参照）。

硬化性樹脂組成物の硬化収縮を低減する方法としては、無機添加剤を配合する対策がとられているが、無機添加剤によって樹脂表面の平滑性が悪くなるばかりでなく、樹脂の強度低下を招来する危惧もある。

エポキシ樹脂は優れた耐熱性と他の硬化性樹脂に比べて硬化収縮が小さいという特徴も具有しているが、硬化収縮についてはたとえそれが僅少なものであっても、硬化物内部のクラック発生や、被着物の変形の誘因となることがあるため、高い精度での寸法安定性が要求される用途には不適當である。

#### 【0004】

ところが、これまでの報告例はいずれも光硬化性の樹脂に関するものであり、一般に光硬化系は反応性が劣るとされている上、光の当たらないような複雑な形状の成形物には用いることができない欠点がある。そこで、複雑な成形物を得る為には熱硬化が望まれる。

エポキシ化合物の中でも脂環エポキシは、高ガラス転移点（T<sub>g</sub>）の硬化物が得られること、塩素含有量が少ないこと等から電気材料用途で使用されている。

さらに、脂環式エポキシ樹脂に熱カチオン重合開始剤を配合し、これらを加熱することによりに短時間で硬化する特徴がある。ところが、脂環式エポキシ樹脂の熱カチオン重合を利用して得られた硬化物には硬化収縮が生じ、この硬化収縮によって発生する内部応力の為に、反り、クラック、剥離等を生じやすく、精密接着性などを必要とする分野には利用しにくいという欠点がある。

#### 【0005】

特開平 8-188702 号公報では、シアナート樹脂が熱膨張する性質に着目し、シアナート樹脂とビスフェノール A、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、メチルエチルケトンからなる硬化性組成物を熱硬化させてなる硬化物の硬化収縮が極めて小さいことが報告されている（特許文献 4 参照）。しかし、前記硬化性組成物は溶剤を含むため無溶剤型で低硬化収縮を達成することが望まれていた。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特開平 11-302358 号公報（請求項 1～4、段落 0012、表 1）

##### 【特許文献 2】

特開平 11-12495 号公報（請求項 1 及び 2、段落 0016、実施例 1）

##### 【特許文献 3】

特開 2002-256058 号公報（段落 0005）

##### 【特許文献 4】

特開平 8-188702 号公報（請求項 1～6、段落 0015～0016、実施例）

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱硬化性であって低硬化収縮性の硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物を提供する。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、脂環式エポキシ化合物とポリオールと界面活性剤からなる組成物を可撓性フィルム上に塗布し、熱カチオン重合させることにより塗膜を形成させたところ、塗膜が形成された可撓性フィルムの反りが大きく改善されることを見出し、また、ポリエステル鎖を分子内にもつ脂環式エポキシ化合物の熱カチオン重合硬化物でも可撓性フィルムの反りが大きく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

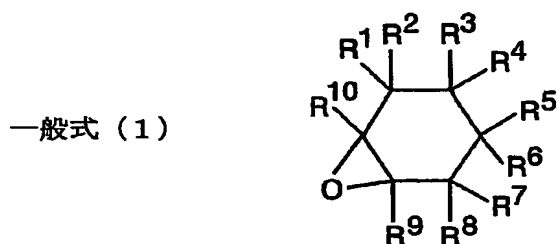
#### 【0009】

すなわち本発明の第 1 は、下記一般式（1）に示す構造を有する脂環式エポキ

シ化合物 (a)、カチオン重合開始剤 (i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤 (e) からなる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【0010】

【化4】



【0011】

(R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでもよい。さらにR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、(1)式に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つが除かれた残基又はR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

本発明の第2は、さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオール (b) を含んでなる本発明の第1記載の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

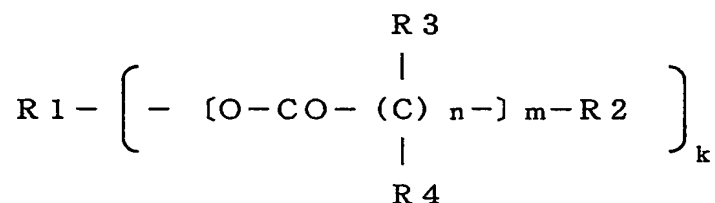
本発明の第3は、下記一般式 (2) に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物 (a')、カチオン重合開始剤 (i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤 (e) からなる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【0012】

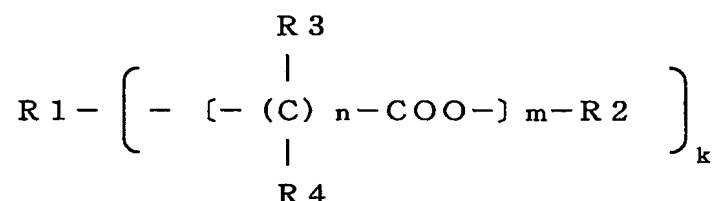


## 【化5】

一般式 (2)



又は

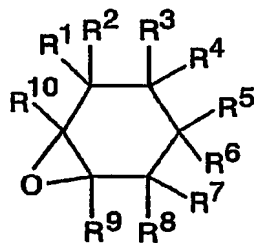


## 【0013】

(R1は水素又はk個のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R2は水素、ヒドロキシ基、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R3及びR4は水素、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、好ましくは水素またはメチル基であり、R1又はR2のいずれか少なくとも一つに下記式(1)に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つが除かれた残基を含む。nは3~10の整数であり、mは2~10の整数であり、kは1~10の整数であり、複数個のR3及びR4は互いに同一または異なってもよく、kが2以上のときはk個の基構造は互いに同一又は異なってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

## 【化6】

一般式 (1)



(R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化

水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい。さらに $R^1 \sim R^{10}$ は、(1)式に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれかが一つが除かれた残基又は $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

本発明の第4は、界面活性剤(e)は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤(e1)、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤(e2)であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第5は、本発明の第1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物を提供する。

本発明の第6は、接着剤又は封止剤に使用される本発明の第5に記載の硬化物を提供する。

本発明の第7は、硬化収縮による反りが、測定法Aで1.5mm以下、測定法Bで6mm以下である本発明の第5又は6に記載の硬化物を提供する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、下記の二種類である。

一つは、前記一般式(1)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a)、カチオン重合開始剤(i)(硬化触媒(c)や硬化剤(d)などが挙げられ、これらは、併用してもよい。)、及び界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物(I)である。

熱硬化性樹脂組成物(I)には、さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオール(b)が含まれていてもよい。

他の一つは、前記一般式(2)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a')、カチオン重合開始剤(i)、及び界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物(II)である。

#### 【0015】

脂環式エポキシ化合物

本発明に用いる脂環式エポキシ化合物としては、前記式(1)に該当する化合物として、CEL-2021P、CEL-2021A(前二者は共に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、CEL-2000(1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン)、CEL-3000(1,2,8,9-ジエポキシリモネン)、サイクロマーA200、サイクロマーM100(以上、ダイセル化学工業社製)など;前記式(2)に該当する化合物として、CEL-2081、エポリッドGT-401、エポリッドGT-403、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302(以上、ダイセル化学工業社製)、デナコール701(アジピン酸ジグリシジルエステル)(ナガセ化成工業社製)などが挙げられる。

その他、デナコールEX-421、同201(レゾルシンジグリシジルエーテル)、同211(ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル)、同911(プロピレングリコールジグリシジルエーテル)、同701(アジピン酸ジグリシジルエステル)(以上、ナガセ化成工業社製)等が使用できる。

#### 【0016】

##### ポリオール(b)

本発明に用いるポリオール(b)としては、多価アルコール成分と多塩基酸成分との縮合により得られる末端水酸基を有するポリエステルポリオール(b')が挙げられる。多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコールなどのジオール類、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリンなどのトリオール類、さらには、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられ、多塩基酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘット酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が挙げられる。

また、ポリエステルポリオールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等を開始剤として環状ラクトン類を開環重合によって得られるもの、例えばプラクセル205、プラクセル220、プラクセル305、プラクセル308(以上、ダイセル化学工業社製)などが挙げられる。

#### 【0017】

上記以外のポリオールとしてポリエーテルポリオール (b") を用いることができ、これには多価アルコールのアルキレンオキサイド付加体等が挙げられる。前記多価アルコールとしては、2 価のものとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール等が挙げられ、3 価のものとして、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等が挙げられ、4 価のものとしてジグリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。さらには、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュークロース等の多価アルコールが挙げられる。また、前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の1 種以上が適宜に選択して用いられる。なお、ポリエーテルポリオールには、ポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリルとスチレン等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオールが含まれる。

#### 【0018】

#### 硬化触媒 (c) 及び硬化剤 (d)

本発明では、硬化触媒 (c) 及び硬化剤 (d) としては、光又は熱によりカチオン種を発生させるカチオン重合開始剤 (i) を用いることができる。

カチオン重合開始剤としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレンーイオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系のUVACURE 1590、UVACURE 1591 (以上、ダイセルUCB社製)、DAICAT 11 (ダイセル化学社製)、CD-1011 (サートマー社製)、SI-60L、SI-80L、SI-100L (以上、三新化学社製) 等；ヨードニウム塩系のDAICAT 12 (ダイセル化学社製)、CD-1012 (サートマー社製)；ジアゾニウム塩系のSP-150、SP-170 (旭電化工業社製) などが挙げられる。さらに、トリフェニルシラノールなどのシラノール系のカチオン触媒も使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物において、上記カチオン重合開始剤 (i) は脂環式エポキシ化合物 (a) 及びポリオール (b) の合計量 (又は脂環式エポキシ化

合物 (a') の量) 100 重量部に対し、0.01~20 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部、より好ましくは 0.1 から 3 重量部程度配合する。

カチオン重合開始剤 (i) の配合量が、0.01 重量部以下では熱硬化性が著しく低下し、20 重量部を超えると、増量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

#### 【0019】

また、本発明において、硬化剤 (d) としては、酸無水物を使用することもできる。酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物などの、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を 1 個又は 2 個有すると共に、酸無水物基を 1 個又は 2 個有する、炭素原子数 4~25 個、好ましくは 8~20 個程度の酸無水物が好適である。

この場合、酸無水物としては、カルボキシル基 (COOH 基) を有する化合物の含有量が 0.5 重量%以下 (即ち、0~0.5 重量%)、特に 0.4 重量%以下 (即ち、0~0.4 重量%) のものを使用する。カルボキシル基含有量が 0.5 重量%より多いと結晶化するおそれがあり、好ましくない。この場合、カルボキシル基 (COOH 基) の含有量としては、酸無水物硬化剤に対して 0.3 重量%以下 (即ち、0~0.3 重量%)、特に 0.25 重量%以下 (即ち、0~0.25 重量%) のものが同様の理由により好ましい。

なお、酸無水物の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 モルに対し、硬化剤中の酸無水物基の比を 0.3~0.7 モルの範囲とすることが望ましい。0.3 モル未満では硬化性が不十分であり、0.7 モルを超えると、未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となるおそれがある。より望ましくは 0.4~0.6 モルの範囲である。

その他、フェノール系の硬化剤等も使用することができる。

## 【0020】

## 界面活性剤 (e)

本発明において必要に応じて用いられる界面活性剤 (e) とは、組成物の微小凹部への充填性、硬化塗膜の表面平滑性、組成物の消泡性及び表面張力を調整する成分であり、一般的な消泡剤、表面平滑剤、湿潤分散剤等を用いることにより、十分に目的を達成できるが、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤 (e1) 又は炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤 (e2) が望ましい。これらの化合物は、1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

市販品として、界面活性剤 (e1) としてはBYK 333 (ビュッケーミー社製)、界面活性剤 (e2) としてはFC-430 (住友スリーエム製) が挙げられる。

界面活性剤 (e) の好ましい配合量は、脂環式エポキシ化合物 (a) 及びポリオール (b) の合計量 (又は脂環式エポキシ化合物 (a')) を100重量部として、0.05～5重量部、より好ましくは0.1～2重量部である。

界面活性剤の配合量が0.05重量部より少ない場合、微小凹部への充填性、表面平滑性、また組成物の消泡性に問題を生じ易くなり、一方、配合量が5重量部より多い場合、表面張力低下に起因して組成物塗布時のクレーター、フローティング、オレンジピール、フィッシュアイを生じ易くなり、また、組成物の消泡性等の問題も生じ易くなり、増量効果が認められないと同時に不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

## 【0021】

尚、本発明において、必要に応じて、その他のカチオン重合可能なモノマー類、例えば、環状エーテル類、環状エステル類、スピロオルソカルボネート類、ビシクロオルソエステル類、エポキシ化合物と共重合可能なポリオール類、光カチオン重合開始剤、チオキサントン等の光増感剤、シランカップリング剤等の改質剤等を含有させても差し支えない。その適用量は本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

## 【0022】

本発明において必要に応じてフィラーを用いることが可能である。フィラーと

しては有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。有機充填剤の例としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。また、フィラーの含有量は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

#### 【0023】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、用途に応じて、液状のまま可撓性フィルム上に塗布するか、または可撓性フィルム上にスクリーン印刷するかなどの方法で適用されるが、特に電子部品の製造等の精密加工を必要とする場合には、この熱硬化性樹脂組成物を可撓性フィルム上に塗布、加熱するのがよい。

前記可撓性フィルムとしては、例えば膜厚 15～125  $\mu\text{m}$  の、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが挙げられる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は前記可撓性フィルム上に、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いて熱硬化後膜厚 10～100  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、加熱することで塗膜を形成できる。

加熱硬化温度としては 35～200℃、好ましくは 45～150℃である。

加熱硬化時間としては 10分～5時間、好ましくは 30分～3時間である。

加熱硬化雰囲気としては、大気中、空気中、不活性ガス雰囲気中のいずれであってもよい。

#### 【0024】

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、後述する「硬化収縮による反りの測定」に基づく測定法 A による反りが 15 mm 以下、好ましくは 10 mm 以下であり、測定法 B による反りが 6 mm 以下、好ましくは 5 mm 以下である。

従って、硬化収縮の低減に伴って、硬化後の内部応力も低下し、精密な位置精度を要求される光部品、電子部品の組み立てなどに使用される接着剤、絶縁封止剤として良好な接着強度、反りの低減、寸法精度の向上が実現できる。

## 【0025】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

使用した原料を下記に示す。なお使用した原料の部は、重量部である。

CEL2081: ダイセル化学工業(株) 製脂環式エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのエステル結合の間にカプロラクトンが開環付加した構造のものである。液状、エポキシ当量200~215。

CEL2021P: ダイセル化学工業(株) 製脂環式エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート。

PCL308: ダイセル化学工業(株) 製ポリカプロラクトントリオール、OH価195mg-KOH/g。

SI100L: 三新化学工業(株) 社製カチオン重合開始剤。

BYK333: ビックケミー社製シリコン系界面活性剤。

FC430: 住友スリーエム製フッ素系界面活性剤。

## 【0026】

(硬化収縮による反りの測定)

硬化性樹脂組成物を、ポリイミドフィルム(東レデュポン社製カプトン300H、厚み75 $\mu$ m)に硬化後厚さ50 $\mu$ mになるように塗布し、所定の温度および時間加熱して硬化させた後、該塗布ポリイミドフィルムを40mm $\times$ 45mmの小片に切断する。

測定法A: 上記で得られた小片の片方の短辺を指で押さえ、残る片方の短辺の2つの頂点の高さを測定し、硬化収縮による反りとする。

測定法B: 上記で得られた小片の中心を接地するようにし、4つの頂点の高さを測定し、硬化収縮による反りとする。

上記測定法AおよびBで試験する小片の数は、5以上として、硬化収縮による反りの値は、その平均値で示す。



## 【0027】

## (実施例1)

脂環式エポキシ樹脂CEL2081を100部、SI100Lを0.6部、およびBYK333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、100℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは10.0mm、測定法Bでは4.0mmであった。

## 【0028】

## (実施例2)

脂環式エポキシ樹脂CEL2081を100部、SI100Lを0.6部、FC430を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、100℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは7.0mm、測定法Bでは2.3mmであった。

## 【0029】

## (実施例3)

脂環式エポキシ樹脂CEL2021Pを80部、ポリカプロラクトントリオールPCL308を20部、SI100Lを0.6部、FC430を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、65℃で2時間加熱後、さらに150℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは7.0mm、測定法Bでは2.3mmであった。

## 【0030】

## (比較例1)

脂環式エポキシ樹脂 CEL2021Pを100部、SI100Lを0.6部、BYK333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、65℃で2時間加熱後、さらに150℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは24.5mm、測定法Bでは7.3mmであった。

## 【0031】

## (比較例 2)

脂環式エポキシ樹脂CEL2021Pを100部、SI100Lを0.6部、BYK333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、90℃で2時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは20mm、測定法Bでは7.0mmであった。

上記の結果をまとめて表1に示す。

## 【0032】

【表1】

表1 (表中、原料の配合量は重量部である。)

原 料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
脂環式エポキシ化合物	CEL2021P			80部	100部	100部
	CEL2081	100部	100部			
ポリオール	PCL308			20部		
カチオン重合開始剤	SI100L	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部
界面活性剤	FC430		0.1部			
	BYK333	0.1部		0.1部	0.1部	0.1部
硬化収縮による反り (mm)	測定法A	10.0	7.0	9.0	24.5	20.0
	測定法B	4.0	2.3	3.0	7.3	7.0

## 【0033】

## 【発明の効果】

本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱後の硬化収縮が少なく、該組成物塗布後の可撓性フィルムの反りが少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

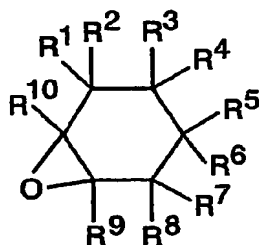
【課題】 熱硬化性であって低硬化収縮性の硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物。

【解決手段】 下記一般式（1）に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物（a）、カチオン重合開始剤（i）、界面活性剤（e）、及び末端に水酸基を二個以上有するポリオール（b）からなる。

【0034】

【化1】

一般式（1）



（ $R^1 \sim R^{10}$ は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでもよい。さらに $R^1 \sim R^{10}$ は、（1）式に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれかが除かれた残基又は $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 8 1 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社